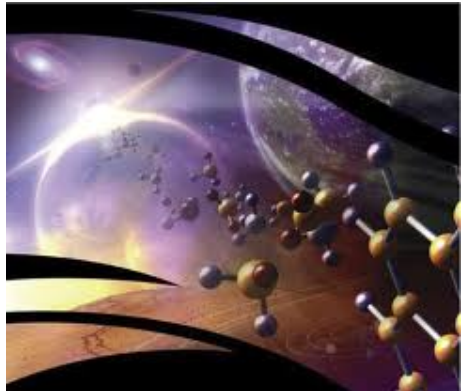


# Simulaciones en Astrofísica Molecular

**Octavio Roncero**

Inst. Física Fundamental, CSIC

[octavio.roncero@csic.es](mailto:octavio.roncero@csic.es)



# Qué es la Astrofísica molecular

- Identificación de moléculas en el cosmos y las vías de formación/destrucción de las mismas y su interacción con la radiación para establecer los mecanismos en diversas condiciones físicas

# Qué es la Astrofísica molecular

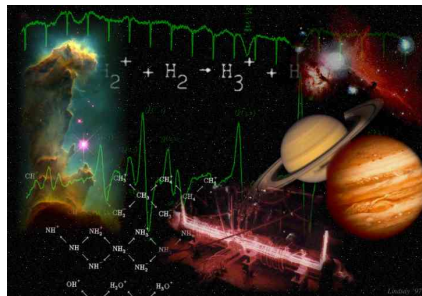
- Identificación de moléculas en el cosmos y las vías de formación/destrucción de las mismas y su interacción con la radiación para establecer los mecanismos en diversas condiciones físicas
- Combina:
  - observaciones astronómicas
  - experimentos en laboratorios
  - simulaciones de procesos moleculares y modelos cinéticos

# Qué es la Astrofísica molecular

- Identificación de moléculas en el cosmos y las vías de formación/destrucción de las mismas y su interacción con la radiación para establecer los mecanismos en diversas condiciones físicas
- Combina:
  - observaciones astronómicas
  - experimentos en laboratorios
  - simulaciones de procesos moleculares y modelos cinéticos
- Sondeo de la composición y temperatura de planetas, medio interestelar, etc
- Formación de estrellas a partir de nubes densas
- Evolución en Supernovas y Big Bang
- Vida en el Universo: Astrobiología

# Dónde están las moléculas?

- Medio Interestelar
  - nubes densas o moleculares  
 $T \approx 10\text{K}$ ,  $n_H \approx 10^{10}\text{m}^{-3}$
  - nubes difusas  
 $T \approx 100\text{K}$ ,  $n_H \approx 10^8\text{m}^{-3}$
- Planetas y nebulosas planetarias
- Medio Circumestelar, supernovas
- Atmósferas estelares  
 $T < 3000\text{K}$

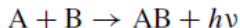


# Qué procesos?

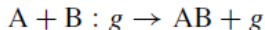
**Table 3.** Chemical reactions important in the ISM.<sup>(16)</sup>

## Bond formation

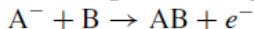
Radiative association



Grain surface formation

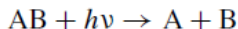


Associative detachment

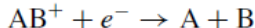


## Bond breaking

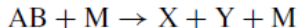
Photodissociation



Dissociative recombination

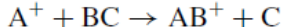


Collision dissociation



## Rearrangement reactions

Ion–molecule exchange



Charge transfer



Neutral collisions



# Qué moléculas?

Más de 200 moléculas detectadas en el medio interestelar:

Table 1: Known Interstellar Molecules									
2	3	4	5	6	7	8	9		
H <sub>2</sub>	CH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
OH	CN	H <sub>2</sub> S	HNC	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	HCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O
SO	CO	SO <sub>2</sub>	HCN	H <sub>2</sub> CO	HCOOH	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CCH	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN
SO <sup>+</sup>	CS	NNH <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CS	HCCCN	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>2</sub> CHCN	C <sub>7</sub> H	H(CC) <sub>3</sub> CN
SiO	C <sub>2</sub>	HNO	H <sub>2</sub> D <sup>+</sup>	HNCO	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub> SH	H(CC) <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	H(CC) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
SiS	SiC	CCS	HOC <sup>+</sup>	HNCS	NH <sub>2</sub> CN	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>6</sub> H
NO	CP	NH <sub>2</sub>	NaCN	CCCN	H <sub>2</sub> CCO	HC <sub>2</sub> CHO	c-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>		C <sub>8</sub> H <sup>+</sup>
NS	CO <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	MgNC	HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CC(OH)H		CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
HCl	HF	NNO	AlNC	CCCH	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>		
NaCl	SH	HCO	SiCN	c-C <sub>3</sub> H	CH <sub>2</sub> CN	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>			
KCl	HD	HCO <sup>+</sup>	KCN	CCCO	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> N			
AlCl	PO	OCS	MgCN	C <sub>3</sub> S	SiC <sub>4</sub>				
AlF	AlO	CCH	CCP	HCCH	H <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	10	11	12	13
PN		HCS <sup>+</sup>	HCP	HCNH <sup>+</sup>	HCCNC	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	H(CC) <sub>4</sub> CN		H(CC) <sub>5</sub> CN
SiN		c-SiC <sub>2</sub>		HCCN	HNCCC	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N			
NH		CCO		H <sub>2</sub> CN	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>			
CH				c-SiC <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>				

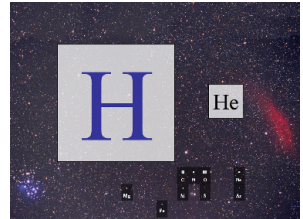
Polvo o granos estelar: sólo un 1 % pero muy importante

catálisis heterogénea:  $H + H \rightarrow H_2$

pero ¿Cómo se formó el polvo estelar?

# El hidrógeno en el Universo

- El hidrógeno constituye  $\approx 90\%$  en masa de los elementos





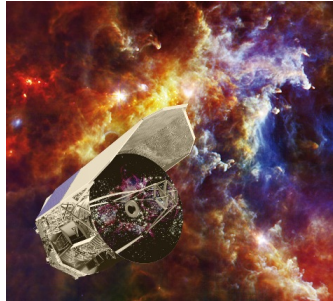
## Grid meeting, Madrid, 19 Enero 2012

# Proyectos ALMA y Herschel

## El observatorio en Atacama



## El satélite Herschel

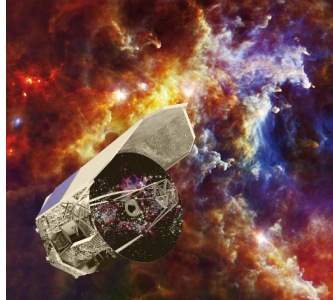


# Proyectos ALMA y Herschel

## El observatorio en Atacama



## El satélite Herschel



Proyecto CONSOLIDER: **ASTROMOL**  
coordinador: **José Cernicharo**

# Simulaciones teóricas

## Procesos:

- Depolarización por colisión:  $A(m) + H \rightarrow A(m') + H$
- Colisiones inelásticas:  $AB(v_1, j_1) + CD(v_2, j_2) \rightarrow AB(v'_1, j'_1) + CD(v'_2, j'_2)$
- Fotodisociación:  $AB + h\nu \rightarrow A + B$
- “Photodetachment”:  $AB^- + h\nu \rightarrow A + B + e$
- Colisiones reactivas:  $AB + CD \rightarrow ABC + D$

# Simulaciones teóricas

## Procesos:

- Depolarización por colisión:  $A(m) + H \rightarrow A(m') + H$
- Colisiones inelásticas:  $AB(v_1, j_1) + CD(v_2, j_2) \rightarrow AB(v'_1, j'_1) + CD(v'_2, j'_2)$
- Fotodisociación:  $AB + h\nu \rightarrow A + B$
- “Photodetachment”:  $AB^- + h\nu \rightarrow A + B + e$
- Colisiones reactivas:  $AB + CD \rightarrow ABC + D$

## Métodos:

- 1 Cálculos *ab initio* y ajuste del potencial: programas con licencia
- 2 Cálculos dinámicos cuánticos (paralelo) o clásicos (GRID)

Gracias a la ayuda: CESGA y Javier Martin y  
Alejandro Lorca (CSIC)

# Simulaciones teóricas

## Procesos:

- Depolarización por colisión:  $A(m) + H \rightarrow A(m') + H$
- Colisiones inelásticas:  $AB(v_1, j_1) + CD(v_2, j_2) \rightarrow AB(v'_1, j'_1) + CD(v'_2, j'_2)$
- Fotodisociación:  $AB + h\nu \rightarrow A + B$
- “Photodetachment”:  $AB^- + h\nu \rightarrow A + B + e$
- Colisiones reactivas:  $AB + CD \rightarrow ABC + D$

## Métodos:

- 1 Cálculos *ab initio* y ajuste del potencial: programas con licencia
- 2 Cálculos dinámicos cuánticos (paralelo) o clásicos (GRID)

Gracias a la ayuda: CESGA y Javier Martin y

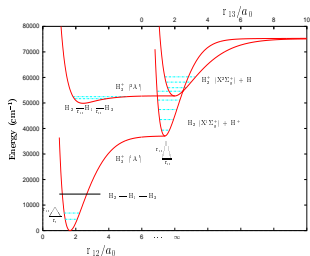
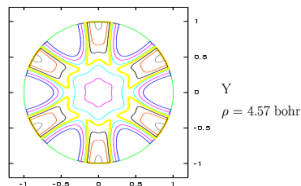
Alejandro Lorca (CSIC)

## Ejemplos:

- $H_3^+$  y conversión ortho/para en colisiones  $H^+ + H_2$
- formación del  $H_3^+$ :  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$
- Deuteración y conversión ortho/para del  $H_3^+$ :  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H_3^+$

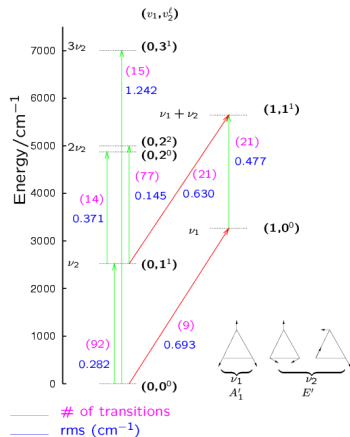
## Superficie de Energía potencial

- Cálculo de las superficies de energía potencial  $1^1A'$  y  $1^3A'$



# Superficie de Energía potencial

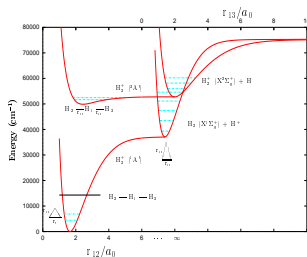
- Cálculo de las superficies de energía potencial  $1^1A'$  y  $1^3A'$
- Cálculo de los niveles rovibracionales y espectro





## Superficie de Energía potencial

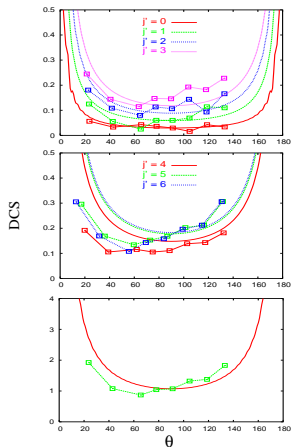
- Cálculo de las superficies de energía potencial  $1^1A'$  y  $1^3A'$
- Cálculo de los niveles rovibracionales y espectro
- Colisiones reactivas



# Exchange reaction: $H_2 + H^+ \rightarrow H^+ + H_2$

- Cálculo sección eficaz diferencial con métodos estadísticos  
T. González-Lezana *et al.*, JCP (2005)
- Experimentos  
H. Song, D. Dai, G. Wu, C. C. Wang, S. A. Harich, M. Hayes, X. Wang, D. Gerlich, X. Yang, and R. T. Skodje  
J. Chem. Phys. 123, 074314 (2005).

Collision energy= 0.53 eV

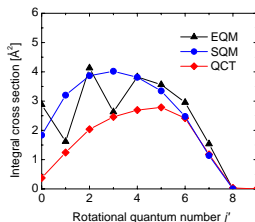
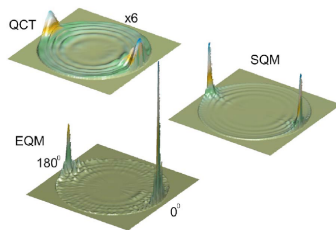


# Exchange reaction: $H_2 + H^+ \rightarrow H^+ + H_2$

## Comparación de métodos:

- cuántico exacto (independiente del tiempo)
- cuántico estadístico (independiente del tiempo)
- trayectorias clásicas
- Cuánticos de paquetes de onda muy difíciles de converger para  $J \gg$

Collision energy= 0.44 eV



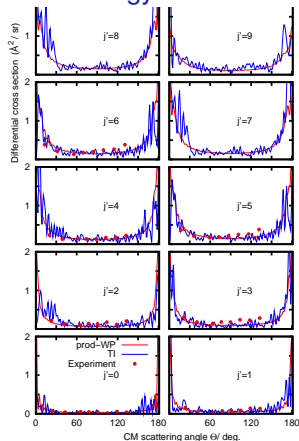
T. González-Lezana *et al.*, JCP (2006)

# Exchange reaction: $H_2 + H^+ \rightarrow H^+ + H_2$

## Cálculo cuánticos de paquetes de onda

- Requieren cálculo paralelo masivo
- Programa MADWAVE3 desarrollado con la ayuda de Aurelio Rodriguez (CESGA)
- Da información a muchas energías
- Permite llegar a energías más altas
- Actualmente en estudio:  $H+H_2^+$  por encima del cruce

## Collision energy= 0.524 eV



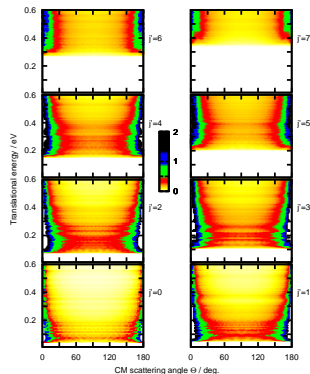
A. Zanchet, *et al.*, JPCA (2009)

# Exchange reaction: $H_2 + H^+ \rightarrow H^+ + H_2$

Cálculo cuánticos de paquetes de onda

Collision energy= 0.524 eV

- Requieren cálculo paralelo masivo
- Programa MADWAVE3 desarrollado con la ayuda de Aurelio Rodriguez (CESGA)
- Da información a muchas energías
- Permite llegar a energías más altas
- Actualmente en estudio:  $H+H_2^+$  por encima del cruce

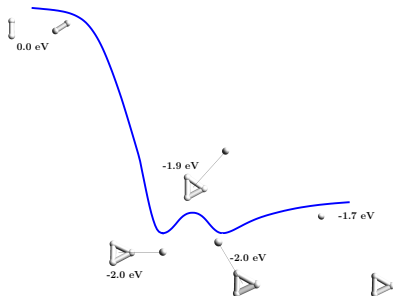


A. Zanchet, *et al.*, JPCA (2009)

# $H_4^+$ : Formación del $H_3^+$

Superficie de energía potencial global: C. Sanz-Sanz y A. Aguado

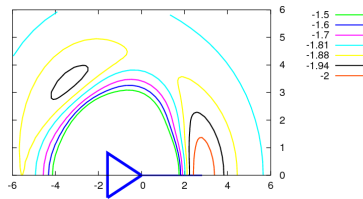
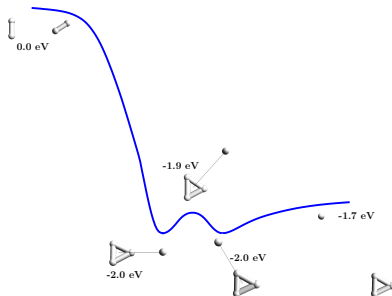
- 12000 puntos a nivel MRCI (Molpro); Base electrónica: aug-cc-pV5
- Ajuste: DIM + términos de 3 y 4 cuerpos: rms error < 0.5 Kcal/mol



# $H_4^+$ : Formación del $H_3^+$

Superficie de energía potencial global: C. Sanz-Sanz y A. Aguado

- 12000 puntos a nivel MRCI (Molpro); Base electrónica: aug-cc-pV5
- Ajuste: DIM + términos de 3 y 4 cuerpos: rms error < 0.5 Kcal/mol

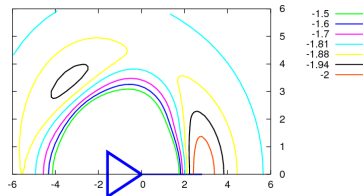
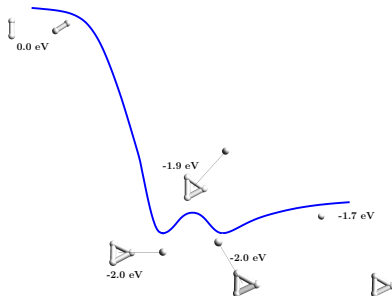


The  $H_3^+ + H$  channel

# $H_4^+$ : Formación del $H_3^+$

Superficie de energía potencial global: C. Sanz-Sanz y A. Aguado

- 12000 puntos a nivel MRCI (Molpro); Base electrónica: aug-cc-pV5
- Ajuste: DIM + términos de 3 y 4 cuerpos: rms error < 0.5 Kcal/mol



The  $H_3^+$  + H channel

- $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$   
a estudiar con QCT y WP



# Superficies de potencial

[26] Xie *et al*

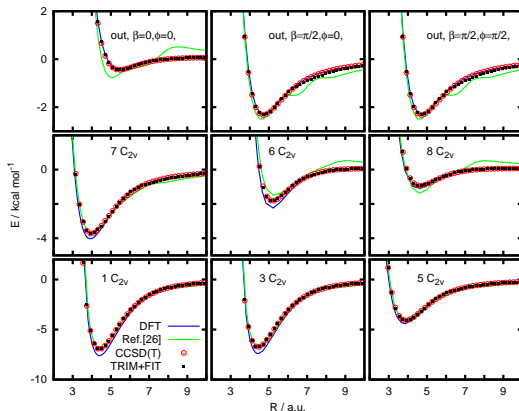
*J. Chem. Phys.*, **122**, 224307, (2005)

[DFT] Barragán *et al*

*J. Chem. Phys.*, **133**, 054303, (2010)

[TRIM+Fit] Aguado *et al*

*J. Chem. Phys.*, **133**, 024306, (2010)

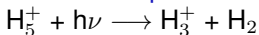


**Objetivo:**  $H_3^+ + H_2 \longrightarrow H_2 + H_3^+$

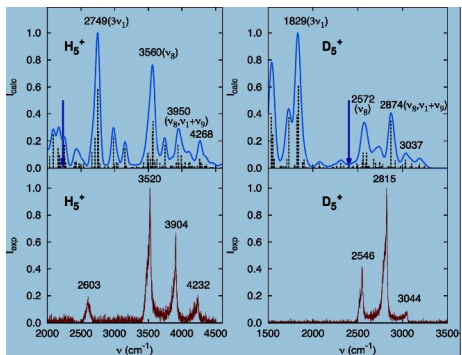
dinámica de conversión ortho/para y deuteración  
constantes de velocidad

# Espectro Infrarrojo de predisociación

Nuevos experimentos en el proceso de semi-colisión

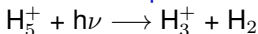


Cheng, Bandyopadhyay, Wang, Carter, Braams, Bowman & Duncan,  
J. Phys. Chem. Lett. 1, 758 (2010)

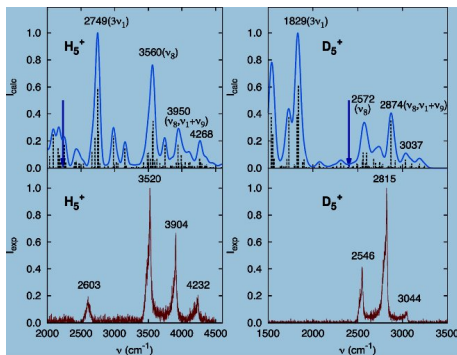


# Espectro Infrarrojo de predisociación

Nuevos experimentos en el proceso de semi-colisión



Cheng, Bandyopadhyay, Wang, Carter, Braams, Bowman & Duncan,  
J. Phys. Chem. Lett. 1, 758 (2010)



## Simulación

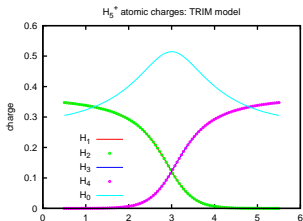
- Dimensionalidad completa a  $J=0$
- Reaction Path Multi Mode Method

## Problemas

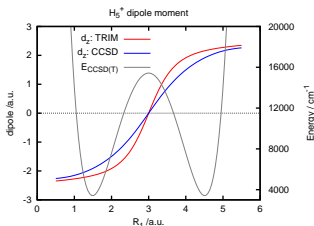
- Movimientos gran amplitud
- Procesos de fragmentación: no ensanchamiento de niveles

# Modelo protón compartido

P. Villarreal *et al*

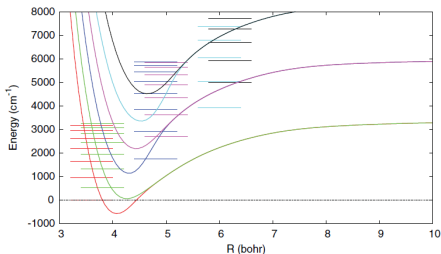


- El protón central se intercambia  
 → cambio en el dipolo



# Modelo protón compartido

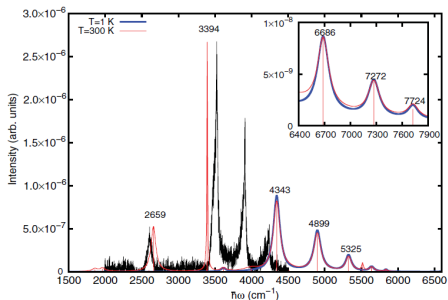
P. Villarreal *et al*



- El protón central se intercambia  
→ cambio en el dipolo
  - modelo 2D:  $r=d_1-d_2$       $R=d_1+d_2$
- con anchura de predisiociación

# Modelo protón compartido

P. Villarreal *et al*



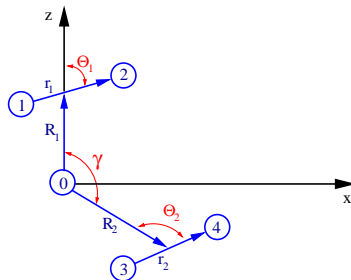
- El protón central se intercambia  
→ cambio en el dipolo
- modelo 2D:  $r=d_1-d_2$        $R=d_1+d_2$   
con anchura de predisociación
- Espectro con temperatura vibracional y rotacional

Sanz-Sanz, *et al*, Phys. Rev. A (2011)

# Coordinates and reduced dimension models

- Non Jacobi coordinates:  $\mathbf{J}=0$ ,  $\mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2=0$

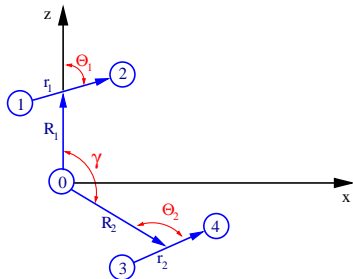
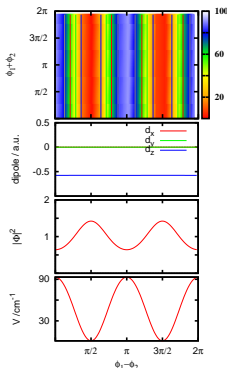
$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{T}_{R_1} + \hat{T}_{R_2} \\ + \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_2 R_2^2} \right) \hat{L}^2 + \hat{T}_{12} + V$$



# Coordinates and reduced dimension models

- Non Jacobi coordinates:  $\mathbf{J}=0, \mathbf{j}_1+\mathbf{j}_2=0$

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{T}_{R_1} + \hat{T}_{R_2} + \left( \frac{\hbar^2}{2\mu_1 R_1^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_2 R_2^2} \right) \hat{L}^2 + \hat{T}_{12} + V$$



- Internal propeller-like rotation:

$$V(\phi_1, \phi_2) \approx \text{cte.}$$

Kraemer *et al* ('94)

- Reduced dimension models:

$$2D(R_1, R_2) \rightarrow 7D(R_1, R_2, \gamma, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2)$$



# 7D ground state and dissociation energy

- Representation:

$$|\Psi_k^\Omega\rangle = \sum_{\ell, v_1, v_2} \frac{\Phi_{v_1, v_2, \ell}^{k, \Omega}(R_1, R_2, \theta_1, \theta_2)}{R_1 R_2} \times \frac{\chi_{v_1}(r_1)}{r_1} \frac{\chi_{v_2}(r_2)}{r_2} \mathcal{P}_{\ell\Omega}(\cos \gamma)$$

- Iterative Lanczos diagonalization

- Previous  $D_0$

Expe.:  $2308 \pm 108$  : Beuhler *et al.* ('83)

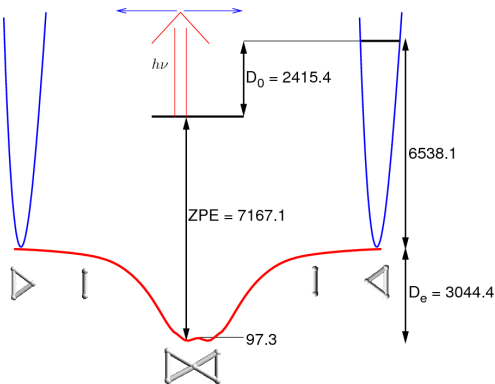
$2413 \pm 104$  : Hiraoka ('87)

$2448 \pm 35$  : Hiraoka & Mori ('89)

Theo.:  $2455.3$  : Perez de Tudela *et al.* ('11)

$\leq 2602$  : Cheng *et al.* ('10)

$2227$  : Acioli *et al.* ('08)



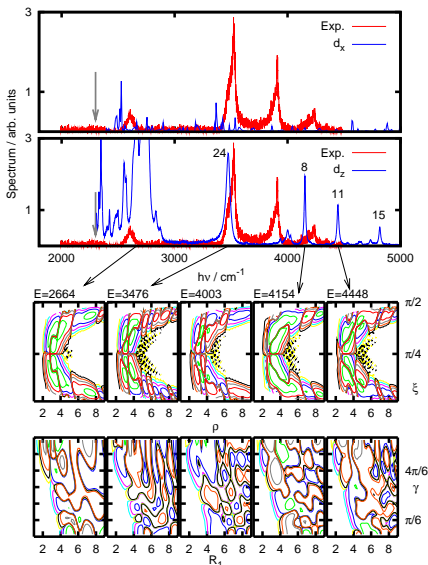
# Predissociation dynamics

- Initial wave packet:  $\Psi_{q,k}^{\Omega'}(t) = \mathbf{d}_q \Psi_k^{\Omega}$
- Real Chebyshev propagator, for long time dynamics
- Large grids to describe the extended wave functions
- Spectrum calculated from:
  - autocorrelation function
  - flux on the asymptotes
- The only previous predissociation rates are too small  $\approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
- Previous simulations “dressed” bound-bound transitions by  $60 \text{ cm}^{-1}$  Lorentzians

Spirko, Amano & Kraemer, J. Chem. Phys. **124**, 244303 (2006)

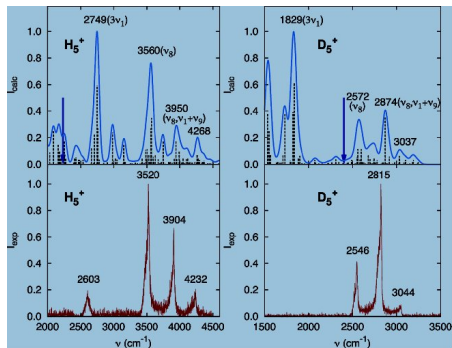
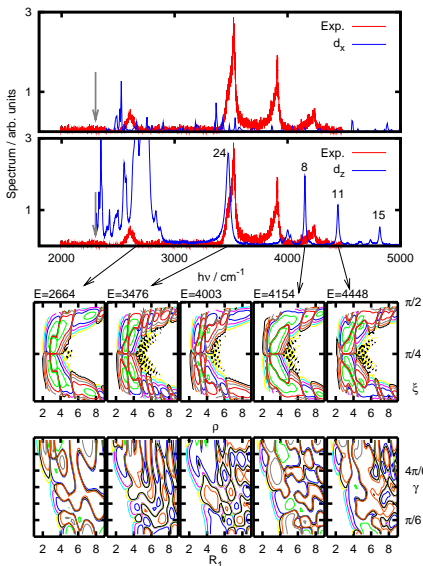
Cheng, Bandyopadhyay, Wang, Carter, Braams, Bowman & Duncan, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 758 (2010)

# 3D spectrum



- Exp.: Cheng, Bandyopadhyay, Wang, Carter, Braams, Bowman & Duncan, J. Phys. Chem. Lett. 1, 758 (2010)
- Perpendicular transitions much weaker
- Lines get narrower
- Assignment more complex but similar to 2D
- Peaks at  $\approx 2500$  too intense but also very narrow  $< 1\text{-}3 \text{ cm}^{-1}$
- Difficult to converge for higher dimensions

# 3D spectrum



# Estudios en marcha

- Cálculos con 5D para colisiones y predissociación
- Otras coordenadas se están aplicando: hiperesféricas
- También con el método MCTDH para predissociación y colisiones (C. Sanz))
- Cálculos combinados QCT y estadísticos (S. Gómez-Carrasco) en GRID

# Estudios $H_2 + H_3^+ \rightarrow H_3^+ + H_2$

- Teoría

PES + QCT , Moyano & Collins, (2003)

7D colisiones con WP: Wang, Xie & Bowman (2010)

Modelos estadísticos, Park & Light (2007),

Hugo *et al.* (2009)

- Experimentos

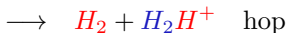
deuterados, Smith *et al.* (1982,1992)

Gerlich & coworkers (1993,2002,)

Hugo *et al.* (2009)

conversión ortho-para, McCall and coworkers (2011)

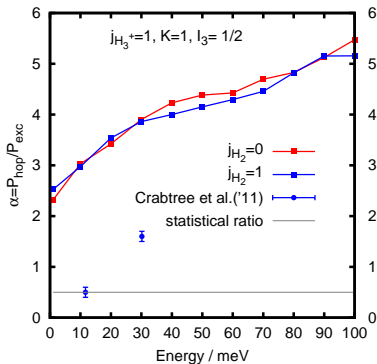
- Mecanismos



# proporción hop/exchange en $H_5^+$

Métodos estadísticos asumen:

- “scrambling” total:  $P_{hop}/P_{exchange} = 1/2$
- sólo mecanismo “hop”



- Experimento:

Crabtree, Kauffman, Tom, Becka, McGuire & McCall

J. Chem. Phys. 134, 194311 (2011)

- Combinar método estadístico con proporción QCT

# Cálculos eb GRID y conclusiones

- Gracias a la ayuda de **Alejandro y Javier** es “fácil” lanzar muchos cálculos combinando **scripts en bash** y **programas en fortran**.
- El sistema **GRID** permite hacer cálculos de otro modo imposibles en **clusters**
- Es necesario optimizar los recursos en función del tipo de cálculos
  - PES  $\rightarrow$  **clusters de grupo**  $\leftarrow$  software de pago
  - Dinámica cuántica  $\rightarrow$  **paralelo**  $\leftarrow$  software propio
  - Dinámica clásica  $\rightarrow$  **GRID**  $\leftarrow$  software propio
- La ayuda de personal especializado es esencial para ello
- Sería interesante un paso más allá para combinar el trabajo de **científicos e informáticos** para generar **códigos de cálculo** de uso general.